

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-067456

[ST. 10/C]: [JP 2003-067456]

出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

REC'D 23 OCT 2003

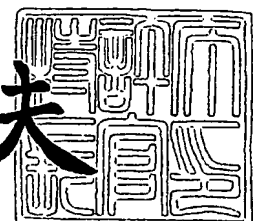
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001851

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/12

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 高村 一夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 大池 俊輔

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 窪田 武司

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 村上 雅美

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 蔵野 義人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-262675

 【出願日】 平成14年 9月 9日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代半導体材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質シリカフィルム並びに改質方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られることを特徴とする改質された多孔質シリカフィルム。

【請求項 2】 多孔質シリカ表面において、環状シロキサン類が反応し、シリカ表面と結合したもの或いはそれに他の環状シロキサン類が重合したもの、または、環状シロキサン類が重合したもののいずれかからなる反応物により表面の少なくとも一部が被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載の改質された多孔質シリカフィルム。

【請求項 3】 多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることを特徴とする多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 4】 多孔質シリカ表面において、環状シロキサン類を反応させ、シリカ表面と結合したもの或いはそれに他の環状シロキサン類が重合したもの、または、環状シロキサン類が重合したもののいずれかからなる反応物により表面の少なくとも一部を被覆することを特徴とする請求項 3 に記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 5】 環状シロキサン類を 100～600℃で反応させることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 6】 金属触媒を用いずに環状シロキサン類を反応させることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 7】 H₂O を添加しながら環状シロキサン類を反応させることを特徴とする請求項 3～6 のいずれかに記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 8】 前記反応に用いる多孔質シリカフィルムの平均細孔径が 0.5 nm～10 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 3～7 のいずれかに記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 9】 前記反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X 線回折法により観察される周期的な細孔構造を有することを特徴とする請求項 8 に記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 10】 前記反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X線回折法により観察されるゼオライト構造を有することを特徴とする請求項 9 に記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 11】 前記反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X線回折法により観察される、1.3 nm～13 nm の範囲にある相対強度最大の回折ピークの面間隔を有していることを特徴とする請求項 9 に記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 12】 前記環状シロキサン類が、一般式
【化 1】



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は同一でも異なってもよく、それぞれ H、C₆H₅、C_aH_{2a+1}、CF₃(CF₂)_b(CH₂)_c、C_dH_{2d-1}、ハロゲン原子を示し、a は 1～3 の整数、b は 0～10 の整数、c は 0～4 の整数、d は 2～4 の整数であり、l は 0～8 の整数、m は 0～8 の整数、n は 0～8 の整数で、3 ≤ l + m + n ≤ 8 であり、少なくとも Si-H 結合が 2 つ以上含まれる。) で表される環状シロキサン化合物の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3～11 のいずれかに記載の多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 13】 請求項 1 または 2 に記載の改質された多孔質シリカフィルムが用いられていることを特徴とする半導体用材料。

【請求項 14】 請求項 3～12 のいずれかに記載の改質方法により得られた多孔質シリカフィルムが用いられていることを特徴とする半導体用材料。

【請求項 15】 請求項 13 または 14 に記載の半導体用材料が用いられていることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質された多孔質シリカフィルム並びに改質方法、及び該多孔質フ

ィルムを用いてなる半導体用材料、半導体装置に関する。より詳細には、光機能材料、電子機能材料などに使用することができる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、及びそれを得るための多孔質シリカフィルムの改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

均一なメソ細孔を持つ多孔質の無機酸化物は、従来の無機酸化物に比べ、大きな細孔を有し、細孔容積および表面積が大きいいため、触媒担体、分離吸着剤、燃料電池、センサーへの利用が検討されている。

【0003】

このような均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造法に関しては、有機化合物を利用して無機物の構造制御を利用した方法が、新規な形状、構造が得られるため注目されている。特に有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用することで合成される均一なメソ細孔を持つ酸化物は、従来の酸化物に比べ、高い細孔容積、表面積を持つことが知られている。ここで言う均一なメソ細孔を持つ酸化物とは、酸化物中に細孔が規則正しく配置（周期的な細孔構造）しているため、X線回折法による測定で構造規則性を示す回折ピークの存在が認められるものを指す。

【0004】

有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法としては、例えば、国際公開91/11390号明細書には、シリカゲルと界面活性剤などを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成することにより製造する方法が記載されている。また、Bull. Chem. Soc. Jp. 誌, 1990年, 63巻, 988頁には、層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトと界面活性剤とのイオン交換により製造する方法が記載されている。

【0005】

このような均一なメソ細孔を持つ酸化物を光機能材料、電子機能材料などに用いるために、近年、その形態をフィルム状に調製することが報告されている。

【0006】

例えば、Nature 誌, 1996年, 379巻, 703頁、J. Am. Che

m. Soc. 誌, 1999年, 121巻, 7618頁などには、アルコキシシランの縮合物と界面活性剤からなるゾル液中に基板を浸漬し、その基板表面に多孔質シリカを析出させてフィルム状に形成する方法が記載されている。さらに、Supramolecular Science 誌, 1998年, 5巻, 247頁、Adv. Mater. 誌, 1998年, 10巻, 1280頁、Nature 誌, 1997年, 389巻, 364頁、あるいはNature 誌, 1999年, 398巻, 223頁などには、アルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とを有機溶媒に混合した溶液を基板に塗布し、次いで有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法が記載されている。

【0007】

このうち、前者の基板表面に多孔質シリカを析出する方法では調製に長時間を要し、また、粉体として析出する多孔質シリカが多く歩留まりが悪いなどの欠点があるため、後者の有機溶媒を蒸発させる方法の方が多孔質シリカフィルムの調製には優れている。

【0008】

この有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法において用いられる溶媒としては、たとえば、特開2000-38509号公報には、多価アルコールグリコールエーテル溶媒、グリコールアセテートエーテル溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、カルボン酸エステル溶媒などが記載されており、また国際公開99/03926号明細書には、アミド結合を有する有機溶媒およびエステル結合を有する有機溶媒など、種々の溶媒が記載されている。

【0009】

一方、最近、このような多孔質シリカフィルムを光機能材料、電子機能材料などに用いるに際し、膜の低吸湿性と高機械強度の両立が問題となっている。例えば、多孔質シリカフィルムは、電子機能材料として半導体層間絶縁膜に使用する場合、比誘電率が1である空孔の割合が高いため非常に低い比誘電率を有する膜として有望であるが、多孔質であるが故に、機械強度が著しく低下する。また誘電率の大きいH₂Oを容易に吸着して比誘電率が上昇してしまう。そのため、H₂O吸着を防止する方法として、層間絶縁膜中に疎水性官能基を導入する方法が提

案されているが、それと同時に機械強度を向上する方法はこれまで報告されていない。

【0010】

例えば、細孔内シラノール基をトリメチルシリル化によって水の吸着を防止する方法が提案されている（特許文献1、特許文献2参照）。しかしながら、この方法では細孔内のシラノール基を完全にシリル化できないことが報告されている（非特許文献1、非特許文献2参照）。

【0011】

また、メチルトリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類の共縮合物（共ゲル化物）を用いた塗布液による多孔質シリカフィルムの製造方法が提案されている（特許文献3参照）。この方法は、疎水化成分であるメチルトリアルコキシシラン類の使用割合を増加させた塗布液を用いることで、得られる多孔質シリカフィルムの疎水性を向上させるものである。

【0012】

しかしながら、この公報で得られる膜は、X線回折法による測定で周期的な構造を示さないため、細孔が均一に規則正しく配列していない。従って均質な材料としての利用は困難である。また、メチルトリアルコキシシラン類の使用割合が増加すると、多孔質シリカフィルムの骨格を形成するSi-O-Si結合の3次元的な架橋結合部位が減少し、梯子構造部位が増加するので機械強度が著しく低下してしまう。

【0013】

また、ジメチルアルコキシシラン類、テトラアルコキシシラン類をそれぞれ部分的に加水分解した後に混合して疎水性メソポーラスシリカ粉体を製造する方法が報告されている（非特許文献3参照）。この方法により得られる粉体は、ジアルキルアルコキシシランが比較的多く導入されても規則的細孔構造を持ち機械強度が高く、さらに疎水性にも優れる。しかしながら、この製造法では製造に数日を要するため実用的ではなく、さらに得られるものが粉体であるため光機能材料、電子機能材料などに使用するには好ましくない。

【0014】

また、環状シロキサン化合物であるテトラメチルテトラシクロシロキサンを粉体表面に薄膜コーティングする方法により得られた粉体は疎水性を示すことが報告されている（非特許文献4参照）。しかしながら、粉体であるため光機能材料、電子機能材料などに使用するには好ましくない。

【0015】

また、白金触媒存在下、多孔質セラミックス表面に低分子シラン化合物蒸気から膜を形成し疎水化する方法が報告されている（特許文献4）。しかしながら、この方法では成膜するために触媒となる金属の存在が必須であり、それにより金属が膜中に存在するため、比誘電率が上昇するなどの電気特性に悪影響を及ぼすため好ましくない。また、触媒を使用しない場合、反応温度が0～60℃と低温であるため、光機能材料、電子機能材料などに使用するには疎水性が不十分となり好ましくない。

【0016】

さらに、環状シロキサン化合物をプラズマCVD法により基板上に成膜する方法が報告されている（特許文献5～8参照）。この方法は、環状シロキサン類をプラズマ中で解離、重合し、気相中で生成した重合物を基板上に堆積させて成膜するものである。しかしながら、この方法では、プラズマを発生させるために非常に高価な装置が必要であって好ましくない。また、得られる膜は非常に低い気孔率であり、このことから、例えば半導体の層間絶縁膜に使用する場合、空孔の割合が低いため低比誘電率が期待できないという問題があった。

【0017】

【特許文献1】

国際公開第00/39028号明細書

【特許文献2】

米国特許第6208014号明細書

【特許文献3】

特開2001-049174号公報

【特許文献4】

米国特許第5939141号明細書

【特許文献5】

特開平5-202478号公報

【特許文献6】

米国特許第2002098714号明細書

【特許文献7】

国際公開第02/043119号明細書

【特許文献8】

米国特許第6348725号明細書

【0018】

【非特許文献1】

J. Phys. Chem. 誌, B1997巻, 101号, 6525頁

【非特許文献2】

J. Colloid Interface Sci. 誌, 1997年,
188号, 409頁

【非特許文献3】

Chem. Commun. 誌, 2000年, 1487頁

【非特許文献4】

表面科学誌, 2001年, 22巻, 9頁

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術に伴う課題を解決するものであって、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、並びにそれを得るための多孔質シリカフィルムの改質方法、及び得られた多孔質シリカフィルムを用いてなる半導体用材料、半導体装置を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることにより、疎水性と機械的強度に優れる

改質された多孔質シリカフィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

【0021】

すなわち本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られることを特徴とする。

【0022】

また、本発明の多孔質シリカフィルムの改質方法は、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることを特徴とする。

【0023】

前記改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルム表面において、環状シロキサン類が反応し、シリカ表面と結合したもの或いはそれに他の環状シロキサン類が重合したもの、または、環状シロキサン類が重合したもののいずれかからなる反応物により、表面の少なくとも一部が被覆されていることが好ましい。

【0024】

前記環状シロキサン類を 100～600℃で反応させることが好ましい。

【0025】

また、金属触媒を用いずに環状シロキサン類を反応させることが好ましい。

【0026】

さらに、H₂Oを添加しながら環状シロキサン類を反応させることが好ましい。

【0027】

前記反応に用いる多孔質シリカフィルムの平均細孔径が 0.5 nm～10 nm の範囲にあることが好ましい。

【0028】

また、反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X線回折法により観察される周期的な細孔構造を有することが好ましい。

【0029】

さらに、反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X線回折法により観察されるゼオライト構造を有することが好ましい。

【0030】

さらにまた、反応に用いる多孔質シリカフィルムが、X線回折法により観察される、1.3 nm～13 nmの範囲にある相対強度最大の回折ピークの面間隔を有していることが好ましい。

【0031】

前期環状シロキサン類が、一般式

【化2】



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は同一でも異なってもよく、それぞれH、C₆H₅、C_aH_{2a+1}、CF₃(CF₂)_b(CH₂)_c、C_dH_{2d-1}、ハロゲン原子を示し、aは1～3の整数、bは0～10の整数、cは0～4の整数、dは2～4の整数であり、lは0～8の整数、mは0～8の整数、nは0～8の整数で、3 ≤ l + m + n ≤ 8であり、少なくともSi-H結合が2つ以上含まれる。)

で表される環状シロキサン化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0032】

本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、上記の方法で得られることを特徴とする。

【0033】

また、本発明の半導体用材料は、上記改質された多孔質シリカフィルム、または上記改質方法により得られた多孔質シリカフィルムが用いられていることを特徴とする。

【0034】

さらに、本発明の半導体装置は、上記半導体用材料が用いられていることを特徴とする。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られる。まず、改質に用いられる多孔質シリカフィルムについて説明する。

【0036】

多孔質シリカフィルム

ここで改質に用いられる多孔質シリカフィルムとしては、多孔質シリカフィルムの平均細孔径が0.5 nm～10 nmの範囲であることが好ましい。この範囲であれば、後述する改質により、十分な機械強度と低誘電率化を両立させることができる。

【0037】

本発明において、フィルムの平均細孔径は3検体全自動ガス吸着量測定装置オートソープ-3B型（カンタクローム社製）を使用して測定した。測定は、液体窒素温度下（77 K）における窒素吸着法で実施し、比表面積はBET法、細孔分布はBJH法により解析した。

【0038】

そのような多孔質シリカフィルムとしては、特に限定されないが、（1）アルコキシシラン類をゾルゲル法により成膜して多孔質化したフィルム。（2）基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルム。（3）シリカゾルと有機化合物を複合化し、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルムなどが挙げられる。

【0039】

これらの製造法に関して以下に説明する。

（1）アルコキシシラン類をゾルゲル法により成膜して多孔質化したフィルム

多孔質化したシリカフィルムが得られるのであれば、その製造法は特に限定されないが、具体的には以下のようにして製造することができる。

まず、成膜するための塗布液を調製する。塗布液は、それぞれ後述するような成分であるアルコキシシラン類、触媒、および水、さらに必要に応じて溶媒を添加して数分～5時間程度攪拌して得ることができる。

以下、上記各成分について説明する。

【0040】

(アルコキシシラン類)

アルコキシシラン類は、特に限定されるものではないが、具体例としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブチルシラン等の4級アルコキシシラン；トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリイソプロポキシフルオロシラン、トリブトキシフルオロシラン等の3級アルコキシフルオロシラン；トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン等の3級アルコキシアルキルシラン；トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリメトキシクロロフェニルシラン、トリエトキシクロロフェニルシラン等の3級アルコキシアリールシラン；トリメトキシフェネチルシラン、トリエトキシフェネチルシラン等の3級アルコキシフェネチルシラン；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン等の2級アルコキシアルキルシラン等が挙げられる。これらのうちでは、テトラエトキシシランを用いることが好ましい。アルコキシシラン類は、これらから選ばれる1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0041】

(触媒)

塗布液の調製に用いられる触媒としては、酸触媒またはアルカリ触媒から選ばれる少なくとも1種を使用する。

酸触媒としては、無機酸および有機酸を挙げることができ、無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ

安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸などを挙げるができる。

【0042】

アルカリ触媒としては、アンモニウム塩および窒素含有化合物を挙げるができる、アンモニウム塩としては、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどを挙げるができる。窒素含有化合物としては、例えばピリジン、ピロール、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、2-ピラゾリン、3-ピロリン、キヌキリジン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのを挙げるができる。

【0043】

(溶媒)

塗布液調製に使用する溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール

、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プ

ロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；などを挙げることができる。溶媒は、これらから選ばれる1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0044】

このようにして調製された塗布液を、基板に塗布し、溶媒やアルコキシシラン類の加水分解で生じるアルコール成分を除去することにより多孔質シリカフィル

ムが得られる。

【0045】

多孔質シリカフィルムを形成する場合に用いる基板としては、一般的に用いられるものであれば何れのものも使用できる。例えば、ガラス、石英、シリコンウエハー、ステンレス等が挙げられる。また、板状、皿状等の何れの形状であってもよい。

【0046】

基板に塗布する方法としては、例えば、スピコート法、キャスト法、ディップコート法等の一般的な方法が挙げられる。スピコート法の場合、スピナー上に基板を置き、該基板上に試料を滴下し、500～10000rpmで回転させることにより、フィルム表面が平滑性に優れる均一な膜厚の多孔質シリカフィルムが得られる。

【0047】

溶媒やアルコキシシラン類の加水分解で生じるアルコール成分の除去は、乾燥、焼成により行うことができる。乾燥条件は特に限定されず、溶媒やアルコール成分が蒸発できればよい。、焼成条件も特に限定されず、焼成によりフィルム中のシラノール基の縮合がさらに促進されていけばよい。焼成雰囲気も、大気中、不活性ガス中、真空中のいずれでも行なうことができる。

【0048】

また、表面張力の小さい有機溶媒や超臨界流体により溶媒やアルコキシシラン類の加水分解で生じるアルコール成分を除去することもできる。特に、圧力と温度を調節し表面張力がない超臨界流体による除去は、フィルムの細孔がつぶれず、非常に多孔質なものが得られるので好ましい。

【0049】

このような多孔質シリカフィルムの製造方法では、多孔質シリカフィルムは、自立した状態、または基板に固着した状態で得られる。

得られたフィルムの細孔は、フィルムの断面TEM観察や細孔分布測定により、平均細孔径で0.5nm～10nmを有することを確認することができる。

【0050】

(2) 基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルム

基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルムが得られるのであれば、その製造法は特に限定されないが、具体的には以下のように製造することができる。

【0051】

(A) アルコキシシラン類やコロイダルシリカのようなシリカ源を、有機アミン類を鋳型にして水熱合成することによって得られるゼオライトの微結晶を含有する塗布液を、基板に塗布し、乾燥、焼成して製造する。

【0052】

(B) アルコキシシラン類やコロイダルシリカのようなシリカ源を、有機アミン類を鋳型にして水熱合成することによって得られるゼオライトの微結晶を含有する塗布液に、界面活性剤を添加した後に基板に塗布し、乾燥、焼成して製造する。

【0053】

(C) アルコキシシラン類やコロイダルシリカのようなシリカ源を、有機アミン類を鋳型にして水熱合成する際に、基板を挿入し基板表面にゼオライトを結晶成長させた後、乾燥、焼成して製造する。

【0054】

(D) シリカゲルを基板に塗布したものを、有機アミン類を含む水蒸気中でゼオライト結晶化させた後、乾燥、焼成して製造する。(ドライゲルコンバージョン)

【0055】

上記有機アミン類としては、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、シクロヘキシルアミン、ネオペンチルアミン、イソプロピルアミン、t-ブチルアミン、2-メチルピリジン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、ジ(n-ブチル)アミン、ジ(n-ペンチル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミ

ン、コリン、N, N-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ (2, 2, 2) オクタン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルピペリジン、キヌクリジン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアザビシクロ (2, 2, 2) オクタンジヒドロキシド、エチレンジアミン、2-イミダゾリドン等が挙げられる。

【0056】

得られた多孔質シリカフィルムは、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) により得られる回折ピークから、ゼオライト構造を有することが確認される。

【0057】

(3) シリカゾルと有機化合物を複合化し、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルム

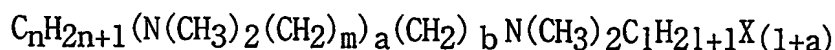
シリカゾルと有機化合物を複合化し、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルムは、上述の (1) のアルコキシシラン類を用いて塗布液を調製する過程において、さらに細孔形成剤 (鋳型) として例えば界面活性剤のような有機化合物を添加し塗布液を調製する。

【0058】

上記界面活性剤としては、通常、長鎖アルキル基および親水基を有する化合物を使用することができる。長鎖アルキル基としては、好ましくは炭素原子数 8 ~ 24 のもの、さらに好ましくは炭素原子数 12 ~ 18 のものが望ましく、また、親水基としては、例えば、4級アンモニウム塩、アミノ基、ニトロソ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられ、なかでも 4級アンモニウム塩、またはヒドロキシル基であることが望ましい。

【0059】

そのような界面活性剤として具体的には、一般式



(式中、a は 0 ~ 2 の整数、b は 0 ~ 4 の整数、n は 8 ~ 24 の整数、m は 0 ~ 12 の整数、1 は 1 ~ 24 の整数であり、X はハロゲン化物イオン、 HSO_4^- または 1 価の有機アニオンである。)

で表されるアルキルアンモニウム塩の使用が好ましい。

【0060】

上記一般式で表される界面活性剤は、ミセルを形成し、規則的に配列する。本発明においては、このミセルを鋳型として、シリカと界面活性剤とが複合体をつくり、鋳型を除去すると均一で規則的な配列の細孔を有する多孔質シリカフィルムを調製することができる。

【0061】

また、界面活性剤としては、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物も使用できる。

ポリアルキレンオキシド構造としてはポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、ポリテトラメチレンオキシド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。

【0062】

そのようなポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのエーテル型化合物；ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。本発明において、界面活性剤は、これらから選ばれる1種または2種以上を組み合わせることで用いることができる。

【0063】

上記界面活性剤の添加される際の形態は問われず、固体状態、溶媒に溶解した状態の何れの形態であってもよい。

【0064】

また、上記界面活性剤とアルコキシシラン類との組み合わせ、モル比などを変えることにより、常法に従い、2D-ヘキサゴナル構造、3D-ヘキサゴナル構造、キュービク構造などの周期的な細孔構造を有する多孔質シリカフィルムを

製造することができる。

【0065】

多孔質シリカフィルムを得るには、このようにして調製された塗布液を、上述した(A)の方法と同様に、基板に塗布し、乾燥させた後、さらに、焼成または有機溶媒による抽出により界面活性剤を除去すればよい。

【0066】

得られたフィルムの細孔は、フィルムの断面TEM観察や細孔分布測定により、平均細孔径1nm～10nmを有することを確認することができる。また、X線回折(CuK α)により、面間隔が1.3nm～13nmの範囲で回折ピークを有することから、周期的な細孔構造を有することが確認される。

【0067】

多孔質シリカフィルムの改質方法

本発明の多孔質シリカフィルムの改質方法は、上記のような多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて疎水性と機械強度を向上させる方法である。

【0068】

上記環状シロキサン類としては、一般式

【化3】



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は同一でも異なってもよく、それぞれH、C₆H₅、C_aH_{2a+1}、CF₃(CF₂)_b(CH₂)_c、C_dH_{2d-1}、ハロゲン原子を示し、aは1～3の整数、bは0～10の整数、cは0～4の整数、dは2～4の整数であり、lは0～8の整数、mは0～8の整数、nは0～8の整数で、3≤l+m+n≤8であり、少なくともSi-H結合が2つ以上含まれる。)

で表される化合物を用いることが好ましい。

【0069】

また、環状シロキサン類としては、一般式

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれH、 C_6H_5 、 C_aH_{2a+1} 、 CF_3 (CF_2) $_b$ (CH_2) $_c$ 、 C_dH_{2d-1} 、ハロゲン原子を示し、 a は1～3の整数、 b は0～10の整数、 c は0～4の整数、 d は2～4の整数であり、 n は3～8の整数である。)

で表される化合物を用いることがより好ましい。

【0070】

さらに、環状シロキサン類としては、一般式

【化5】



(式中、 R^5 は、H、 C_6H_5 、 C_aH_{2a+1} 、 CF_3 (CF_2) $_b$ (CH_2) $_c$ 、 C_dH_{2d-1} 、ハロゲン原子を示し、 a は1～3の整数、 b は0～10の整数、 c は0～4の整数、 d は2～4の整数であり、 n は3～8の整数である。) で表される化合物を用いることが好ましい。

【0071】

そのような環状シロキサン類として具体的には、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。特に1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【0072】

本発明において用いられる環状シロキサン類は、これらの中から1種または2

種以上組み合わせて用いることができる。

【0073】

多孔質シリカフィルムとシロキサン類との反応は、液相あるいは気相雰囲気下で実施できる。その際に触媒となる金属を用いると、シリカフィルム中に触媒が残留し、比誘電率が上昇するため好ましくない。反応を液相で実施する場合は有機溶媒を用いて実施しても良い。使用し得る有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等のアリアルカン類等が挙げられる。

【0074】

気相で実施する場合は、環状シロキサン類をガスで希釈してもよい。使用し得る希釈ガスとしては、空気、窒素、アルゴン、水素等が挙げられる。また、ガスで希釈する代わりに減圧下で実施することも可能である。特に、気相雰囲気下で実施する方が、溶媒回収や乾燥工程が不要となるため好ましい。

【0075】

多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類の反応温度は100～600℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは300～450℃の範囲である。この範囲内であれば、温度が低いために反応が進まないことがなく、また温度が高すぎて副反応を起こすこともなく、効率良く反応が進行する。多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類の反応に要する時間は、反応温度にもよるが、通常、数分～40時間、好ましくは10分～24時間である。

【0076】

また、多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類を反応させる際に、H₂Oを添加しても良い。H₂Oを添加することによって、反応が促進されるため好ましい。添加する場合のH₂Oの添加量は反応の進み具合を見て適宜調整する。

【0077】

本発明の疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルムは、上記の方法により得られ、反応に使用するフィルムは、自立膜の状態であっても、基

板に成膜された状態であってもかまわない。また、多孔質シリカフィルムが透明なものであることが必要な場合、環状シロキサン類との反応後に曇りや着色等の不具合が発生することはない。

【0078】

多孔質シリカフィルムは、環状シロキサン類との反応により疎水性と機械強度が向上する。すなわち、環状シロキサン類が多孔質シリカ表面において反応し、シリカ表面と結合したもの或いはそれに他の環状シロキサン類が重合したもの、または、環状シロキサン類が重合したもののいずれかからなる反応物により、表面の少なくとも一部が被膜され、その結果、疎水性を発現するだけでなく、機械強度も向上する。ここでいう多孔質シリカ表面とは、シリカの外表面のみならず細孔内表面をも示す。

【0079】

このような多孔質シリカフィルムの改質の機構は明らかではないが、はじめにシリカ表面のシラノール基と環状シロキサン類が結合し、次いで表面と結合した環状シロキサン類と未反応の環状シロキサン類が反応（重合）してシロキサンポリマーが成長して行き、さらに別の表面に結合した環状シロキサン類やシロキサンポリマーと結合し、最終的にはシリカ表面上をほうとうのような構造となって細孔表面を被覆すると推測される。

【0080】

環状シロキサン類以外のシリル化剤を用いる一般的なシリル化による疎水化は、シリカ表面のシラノール基に疎水性官能基を持つシラン化合物を付加させることによって実施されるが、この方法では、シラノール基がシラン化合物に変わるだけであるため、膜自体の機械強度の向上はし難いと推測される。したがって、従来のシラン化合物では補強剤としては不十分である。そのため、疎水性と機械強度を共に向上させるためには、環状シロキサン類を反応させることが望ましい。

【0081】

本発明において多孔質シリカフィルムの疎水性は、比誘電率を測定することで確認される。比誘電率の測定は、シリコン基板上の多孔質フィルム表面と基板に

用いたシリコンウエハーの裏面に蒸着法によりアルミニウム電極を作成し、25℃、相対湿度50%の雰囲気下、周波数100kHzにて常法により行うことができる。

【0082】

また、本発明の多孔質シリカフィルムの機械強度は、ナノインデント測定によりフィルムの弾性率を測定することで確認される。ナノインデント測定は、Hysitron製Triboscope Systemを用いて実施した。

【0083】

本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、疎水性と機械強度の両方に優れるため、層間絶縁膜、分子記録媒体、透明導電性フィルム、固体電解質、光導波路、LCD用カラー部材などの光機能材料、電子機能材料として用いることができる。特に、半導体用材料としての層間絶縁膜には、強度、耐熱性、低誘電率が求められており、このような疎水性と機械強度に優れる多孔質シリカフィルムが好ましく適用される。

【0084】

以下に、本発明の改質された多孔質シリカフィルムを層間絶縁膜として用いた半導体装置の例について具体的に説明する。

まず、上述のようにして、シリコンウエハー表面上に、多孔質シリカフィルムを形成し、該多孔質シリカフィルムを環状シロキサン類と反応させ改質する。次いで、該改質された多孔質シリカフィルムをフォトレジストのパターン通りにエッチングする。多孔質シリカフィルムをエッチングした後に、気相成長法により多孔質シリカフィルム表面及びエッチングされた部分に窒化チタン(TiN)や窒化タンタル(TaN)などからなるバリア膜を形成する。

【0085】

その後、メタルCVD法、スパッタリング法あるいは電解メッキ法により銅膜を形成し、さらにCMP(Chemical Mechanical Polishing)により不要の銅膜を除去して回路配線を作成する。次いで、キャップ膜(例えば炭化ケイ素からなる膜)を表面に作成する。さらに必要であれば、ハードマスク(例えば窒化ケイ素からなる膜)を形成し、上記の工程を繰り返す

ことで多層化して、本発明に係る半導体装置を製造することができる。

【0086】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0087】

(多孔質シリカフィルムの調製)

テトラエトキシシラン 10.0 g とエタノール 10 mL とを室温下混合攪拌した後、1 N 塩酸 1.0 mL および水 10.0 mL を添加し、さらに 1 時間攪拌し、エタノール 50 mL に溶解したポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー (BASF 社製 Pluronic P123、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$) 2.8 g を添加し、さらに 1 時間攪拌して、透明で均一な塗布液を得た。

【0088】

この塗布液を、8 inch シリコンウエハー表面上に数滴載せ、2000 rpm で 10 秒間回転させて、シリコンウエハー表面に塗布した後、100℃で 1 時間乾燥し、さらに 400℃で 3 時間焼成して、多孔質シリカフィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X 線回折測定により、面間隔 7.2 nm の周期的なヘキサゴナル構造を保持していた。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデンタ測定で得られた弾性率を表 1 に示す。

【0089】

(実施例 1)

上記多孔質シリカフィルムを石英製反応管に詰め、 N_2 ガス 500 mL/min 流通下、400℃で 0.5 時間乾燥した。 N_2 ガスを 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (アヅマックス(株)製) を入れたバブラー内に通し、反応管内に N_2 ガスとともに 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを導入した。1 時間後、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの導入を止めて、 N_2 ガス 500 mL/min 流通下 30℃まで冷却し、改質された多孔質シリカフィルムを得た。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデン

タ測定で得られた弾性率を表1に示す。

【0090】

(比較例1)

1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンをヘキサメチルジシラザンに変更した以外は実施例1と同様にして改質された多孔質シリカフィルムを得た。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデント測定で得られた弾性率を表1に示す。

【0091】

【表1】

サンプル	比誘電率	弾性率 (GPa)
多孔質シリカフィルム	4.6	5.1
実施例1 (改質フィルム)	2.2	8.4
比較例1 (改質フィルム)	2.4	5.1

【0092】

【発明の効果】

本発明により、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度がともに優れる改質された多孔質シリカフィルムを提供することができこれは、半導体用材料としての層間絶縁膜に好適に用いることができる。

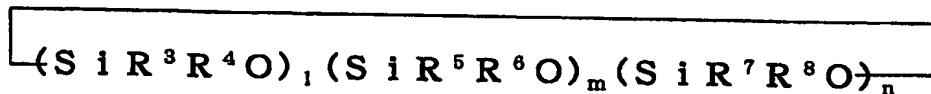
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光機能材料や電子機能材料に使用できる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、並びにそれを得るための改質方法、及び得られた多孔質シリカフィルムを用いてなる半導体用材料、半導体装置を提供する。

【解決手段】 本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られる。環状シロキサン類は一般式

【化1】



[R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は同一でも異なってもよく、H、C₆H₅、C_aH_{2a+1}、CF₃(CF₂)_b(CH₂)_c、C_dH_{2d-1}、ハロゲン原子を示し、aは1～3の整数、bは0～10の整数、cは0～4の整数、dは2～4の整数、lは0～8の整数、mは0～8の整数、nは0～8の整数で、3 ≤ l+m+n ≤ 8、少なくともSi-H結合が2つ以上含まれる。] で表されるものが好ましい。

【選択図】 なし

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2003-067456
受付番号	50300406119
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 3月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-067456

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社